

## Beschreibung

### Thermisch stabile Polyalkylenglykole als Schmiermittel für Kältemaschinen

5 Die vorliegende Erfindung betrifft thermisch stabile Polyalkylenglykolgrundöle für Schmiermittel, und ihre Anwendung zur Formulierung von Schmiermitteln für Kältemaschinen, Wärmepumpen und verwandter Anlagen, wie etwa Klimaanlage. Insbesondere betrifft die Erfindung thermisch stabile Schmiermittel für Kältemaschinen, die Kohlendioxid als Kältemittel verwenden.

10

Polyalkylenglykole, also Copolymere aus Ethylenoxid und Propylenoxid, werden aufgrund ihrer hohen Viskositätsindizes, geringen Druck-Viskositäts-  
Abhängigkeiten und niedrigen Pourpoints seit vielen Jahren als Basisöle für verschiedenste Schmiermittelanwendungen eingesetzt (J. Fahl, KI Luft und

15 Kältetechnik 8, 2000, Seite 356-360). Im allgemeinen kommen dabei Formulierungen zum Einsatz, die Polyalkylenglykole als überwiegenden Bestandteil enthalten. Daneben enthalten die Formulierungen zur Optimierung der Eigenschaften eine Vielzahl von Additiven, wie zum Beispiel Antioxidantien, Verschleißschutzadditive, EP-Additive und Alterungsschutzadditive.

20

Im Bereich der Kraftfahrzeugklimaanlagen werden für Anlagen, die mit dem Kältemittel R134A betrieben werden, zur Kompressorenschmierung beispielsweise endständig mit Alkylgruppen veretherte Polyalkylenglykole

(statistische Etylenoxid-/ Propylenoxid-Copolymere) verwendet. Aufgrund ihrer  
25 chemischen Struktur besitzen diese Schmierstoffe hervorragende Schmier- und Viskositätseigenschaften (J.Fahl, E. Weidner, KI Luft und Kältetechnik 10, 2000 Seite 478-481).

Die Synthese dieser Polyalkylenglykole, erfolgt im allgemeinen durch anionisch  
30 oder kationisch katalysierte, ringöffnende Copolymerisation von Ethylenoxid, Propylenoxid und ggf. höheren aliphatischen Epoxiden, ausgehend von einem Initiator- oder Startmolekül mit aktiven/aciden Wasserstoffatomen. Zur

Modifizierung der Eigenschaften schließt sich an die Polymerisation gegebenenfalls noch eine Veretherung der resultierenden freien Hydroxygruppen mit Alkylresten an.

- 5 Aus ökologischen Erwägungen heraus wird derzeit versucht, Kältekompressoren mit Kohlendioxid als Kälte Träger zu entwickeln. Bedingt durch die im Vergleich zu R134A auftretenden höheren Drücke und Temperaturbelastungen im System bei Verwendung von CO<sub>2</sub> sowohl im über- als auch im unterkritischen Bereich, werden dort auch höhere Anforderungen an die thermische Belastbarkeit der
- 10 Schmiermittel gestellt.

- Die bisher vor allem für R134A Systeme als Schmiermittel verwendeten Polyalkylenglykol-Typen zeigen einen Pourpoint von unter -35°C, das heißt sie verlieren ihre Fließfähigkeit erst bei sehr tiefen Temperaturen. Darüber hinaus ist
- 15 ihre Viskosität wesentlich weniger temperaturabhängig wie bei auf Mineralöl basierenden Schmiermitteln. Sie sind also in einem weiten Temperaturbereich einsetzbar. Ihre thermische Stabilität ist jedoch für viele Anwendungen nicht ausreichend. Insbesondere sind sie den thermischen Belastungen, die in Kälteanlagen, die mit CO<sub>2</sub> betrieben werden, vorherrschen, nicht ausreichend
- 20 gewachsen, wie in WO-A-99/13032 offenbart.

- Aromatische Polyether, wie z.B. Polyphenylether zeigen hervorragende thermische Stabilitäten, haben jedoch für die Anwendung als Schmiermittel bei tiefen Temperaturen unzureichende Pourpoints bis zu -20°C und eine zu starke
- 25 Viskositäts-Temperaturabhängigkeit. (F. Wunsch in "Einsatz synthetischer Schmierstoffe und Arbeitsflüssigkeiten in der Industrie", Techn. Akademie Esslingen, 1998).

- In EP-A-0 311 881 und US-4 360 144 wird die Anwendung von Ethylenoxid-
- 30 Propylenoxid-Polymeren mit aromatischen Startmolekülen R und freien Endhydroxygruppen als Flussmittel zur Herstellung von Leiterplatten mit erhöhter thermischer Stabilität beschrieben. Die Anwendung dieser Verbindungsklasse als

thermisch stabile Schmiermittelbasisöle wird jedoch nicht offenbart. Darüber hinaus ist für die Anwendung dieser Verbindungen als Flussmittel das Vorhandensein von freien Hydroxygruppen entscheidend. Ein tiefer Pourpoint und eine flache Viskositäts-Temperatur-Charakteristik sind dagegen unerheblich.

5

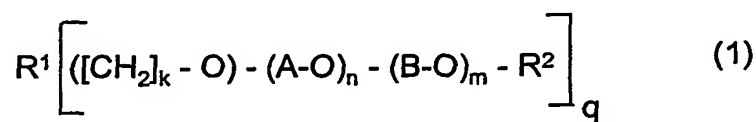
Aufgabe der Erfindung war es somit, thermisch stabile Basisöle für die Anwendung und Formulierung von Kältekompressorenölen, insbesondere für die Verwendung zusammen mit CO<sub>2</sub> als Kältemedium zu entwickeln.

- 10 Ein erfindungsgemäßes Kältekompressorenöl sollte einen Pourpoint, gemessen nach DIN 51597/ISO 2909, von unter -25°C und eine thermische Stabilität aufweisen, die einen Einsatz bei Temperaturen von über 220°C ermöglicht. Darüber hinaus sollte eine möglichst geringe Viskositäts-Temperaturabhängigkeit bestehen, also die Viskosität als Funktion der Temperatur eine möglichst geringe
- 15 Steigung aufweisen. Vordringliche Aufgabe war jedoch die Verbesserung der thermischen Stabilität im Vergleich zu konventionellen Polyalkylenglykolölen, die bei dieser Verbindungsklasse durch den Gewichtsverlust in Folge thermisch oxidativer Zersetzung mittel Thermogravimetrie bestimmt werden kann. Ein weiteres Indiz für die Erhöhung der thermischen Stabilität ist die Erhöhung des
- 20 Flammpunkts.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass durch die Verwendung von Alkylenoxidaddukten an aromatische Initiatormoleküle, welche 2 oder mehr acide H-Atome aufweisen, als Schmiermittel für Kältemaschinen diese Aufgabe gelöst

25 werden kann.

Gegenstand der Erfindung ist somit die Verwendung von Verbindungen der Formel 1



30 worin

R<sup>1</sup> ein aromatischer Rest mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen

R<sup>2</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkyl oder C<sub>6</sub>- bis C<sub>18</sub>-Aryl

A ein Ethylenrest

B ein iso-Propylenrest

5 k null, 1 oder 2

(n+m) eine Zahl von 3 bis 20, wobei n mindestens gleich 1 ist, und

q 2, 3 oder 4 bedeuten,

und worin, wenn m und n beide größer als null sind, die Abfolge der  
Ethylen- und Propyleneinheiten statistisch ist,

10 als Basisöl zur Formulierung von Schmiermitteln.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum Betrieb von  
Kältemaschinen, wobei eine Verbindung der Formel 1 als Schmiermittel benutzt  
wird.

15

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Verbindungen der Formel 1, worin R<sup>2</sup>  
für eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkyl oder C<sub>6</sub>- bis C<sub>18</sub>-Arylgruppe steht.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Schmiermittel für Kältemaschinen,

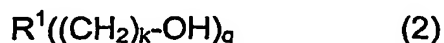
20 Wärmepumpen und verwandte Anlagen, wie etwa Klimaanlage, die zwischen 80  
und 100 Gew.-% Verbindungen der Formel 1 enthalten. Insbesondere betrifft die  
Erfindung thermisch stabile Schmiermittel für solche Kältemaschinen, die

Kohlendioxid als Kältemittel verwenden. Neben den Verbindungen der Formel 1  
können die Schmiermittel die üblichen Additive, wie zum Beispiel Antioxidantien,

25 Verschleißschutzadditive, EP-Additive und/oder Alterungsschutzadditive enthalten.

R<sup>1</sup> ist ein aromatischer Rest, der aus einer aromatischen Verbindung mit 2, 3 oder  
4 aciden Wasserstoffatomen abgeleitet werden kann, welche die Formel 2

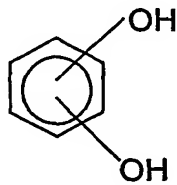
30



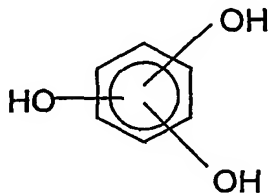
aufweist. Die Zahl der aciden Wasserstoffatome entspricht  $q$ . Unter aciden Wasserstoffatomen werden solche Wasserstoffatome verstanden, die in wässriger Lösung unter Bildung von Säure abgespalten werden.  $R^1$  kann von einer einkernigen, einer mehrkernigen (nicht kondensierten) oder einer kondensierten aromatischen Verbindung abgeleitet sein. Die aciden Wasserstoffatome sind an Sauerstoffatome gebunden.

Beispiele für einkernige aromatische Verbindungen, von denen  $R^1$  abgeleitet sein kann, sind

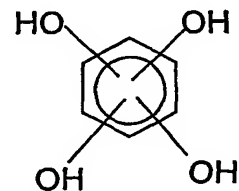
a) Hydroxybenzole



(3a)



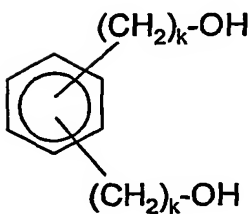
(3b)



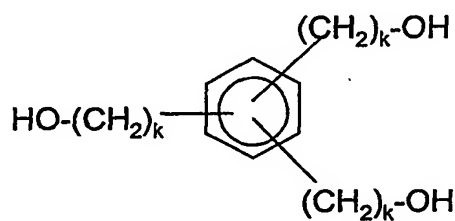
(3c)

worin die OH-Gruppen in beliebiger Stellung zueinander stehen können

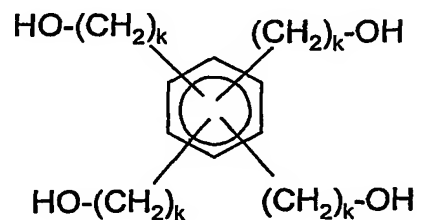
b) Hydroxyalkylbenzole



(4a)



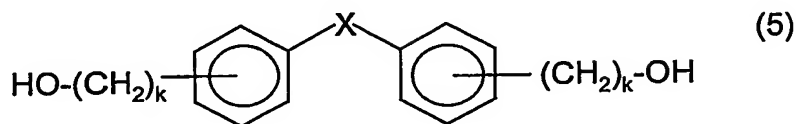
(4b)



(4c)

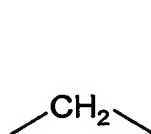
mit  $k = 1$  oder  $k = 2$ , wobei die Substituenten in beliebiger Stellung stehen können.

Beispiele für mehrkernige aromatische Verbindungen von denen  $R^1$  abgeleitet sein kann sind solche der Formel 5

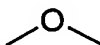


5

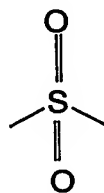
worin k für null, 1 oder 2 steht. X steht für eine Gruppe der Formeln



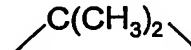
(6a)



(6b)



(6c)

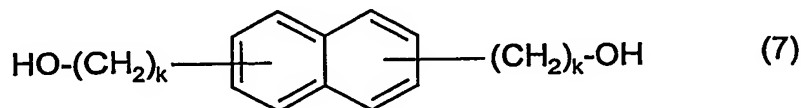


(6d)

- 10 In den Verbindungen der Formel 5 kann jeder der Substituenten der Formel  $-(CH_2)_k-OH$  an jedem der aromatischen Ringe einmal oder zweimal vorkommen, und an jeder beliebigen Position des jeweiligen Ringes stehen.

Beispiele für kondensierte aromatische Verbindungen, von denen sich  $R^1$  ableiten

- 15 kann, sind solche der Formel 7



- 20 worin k für null, 1 oder 2 steht. Auch hier kann jeder der Substituenten  $-(CH_2)_k-OH$  an jedem der kondensierten Ringe einmal oder zweimal vorkommen und an jeder beliebigen Position des jeweiligen Ringes stehen.

Der Rest  $R^1$  entsteht beispielsweise aus den vorstehend offenbarten Verbindungen der Formeln 3a bis 3c durch formale Abstraktion der OH-Gruppen

oder aus den Verbindungen der Formeln 4a bis 4c, 5 und 7 durch formale Abstraktion der Substituenten der Formel  $-(CH_2)_k-OH$ .

5 In einer bevorzugten Ausführungsform leitet sich  $R^1$  von Resorcin (1,3-Dihydroxybenzol) oder Pyrogallol (1,2,3-Trihydroxybenzol) ab.

10 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform mit besonders niedrigem Pour Point beträgt die Summe  $(m+n)$  2 bis 9, insbesondere 3 bis 5. Es wurde gefunden, dass eine besonders hohe thermische Stabilität mit reinen Ethylenoxidaddukten erreicht wird, d.h. wenn  $m$  gleich null ist.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform steht  $R^2$  für einen Alkylrest mit 1 bis 12, insbesondere 2 bis 6 C-Atomen, speziell 2 bis 4 C-Atomen.

15 Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind durch Alkoxylierung und gegebenenfalls anschließende Veretherung der Verbindungen der Formel 2, beispielsweise der Formeln 3a bis 3c, 4a bis 4c, 5 oder 7 herstellbar. Die Synthese der erfindungsgemäßen Verbindungen erfolgt als anionisch initiierte ringöffnende Polymerisation in bekannter Weise. Dazu werden zunächst aus den  
20 Hydroxygruppen der aromatischen Initiatormoleküle, die mindestens 2 aktive H-Atome aufweisen, mit Base die entsprechenden Anionen gebildet und danach die erforderliche stöchiometrische Menge eines Alkylenoxids oder eines Alkylenoxidgemisches zudosiert.

25 Um die bevorzugten endverethererten Produkte herzustellen, bei denen  $R^2$  nicht Wasserstoff ist, muss nach Abreaktion des Alkylenoxids zu den hydroxyfunktionellen aromatisch initiierten Alkylenoxidaddukten zusätzlich das entsprechende Alkylierungsmittel (z.B. Alkylhalogenid oder Alkylsulfat) in der stöchiometrisch erforderlichen Menge zudosiert werden. Das endalkylierte  
30 Alkylenoxidaddukt kann nach Waschen mit Wasser zur Entfernung des im letzten Reaktionsschritt entstehenden Salzes isoliert werden.

## Beispiele

### Beispiel 1

- 5 Es wurden 110 g Resorcin in einem Druckreaktor mit 80 g NaOH bei 120°C zum entsprechenden Diphenolatanion umgesetzt und das entstehende Reaktionswasser unter Vakuum abdestilliert. Anschließend wurde das Diphenolatanion durch langsame Zugabe von 352 g Ethylenoxid im Zeitraum von 6 Stunden zum entsprechenden Resorcinpolyethoxylat umgesetzt. Das Produkt  
10 wurde mit Phosphorsäure auf pH 6-7 eingestellt und filtriert.

- Das Produkt zeigte einen Pourpoint von -44°C. Die Untersuchung der thermischen Stabilität mittels Thermogravimetrie ergab 8 % Gewichtsverlust nach 20 Minuten bei 250°C und 30 % Gewichtsverlust nach 100 Minuten bei 250°C. Die  
15 Auftragung der Viskosität gegen die Temperatur im Bereich 0 bis 100°C ergab eine Steigung von 47,8. Der Flammpunkt lag bei 315°C.

### Beispiel 2

- 20 Das Produkt aus Beispiel 1 wurde, ohne die Neutralisation mit Phosphorsäure durchzuführen, nach nochmaliger Zugabe von 80 g Natriumhydroxid mit 208 g Methylchlorid für 6 Stunden bei 120°C unter Druck umgesetzt. Nach Abziehen des überschüssigen Methylchlorids wurde das Produkt mit Wasser gewaschen, neutralisiert und filtriert.

25

- Das Produkt zeigte einen Pourpoint von -44°C. Die Untersuchung der thermischen Stabilität mittels Thermogravimetrie ergab 10 % Gewichtsverlust nach 20 Minuten bei 250°C und 45 % Gewichtsverlust nach 100 Minuten bei 250°C. Die Auftragung der Viskosität gegen die Temperatur im Bereich 0 bis 100°C ergab  
30 eine Steigung von 2,69. Der Flammpunkt lag bei 300°C.



### Beispiel 3

Es wurden 124 g Pyrogallol in einem Druckreaktor mit 120 g NaOH bei 140°C zum entsprechenden Triphenolatanion umgesetzt und das entstehende

5 Reaktionswasser unter Vakuum abdestilliert. Anschließend wurde das Triphenolatanion durch langsame Zugabe von 616 g Ethylenoxid im Zeitraum von 6 Stunden zum entsprechenden Pyrogallolpolyethoxylat umgesetzt. Das Produkt wurde mit Phosphorsäure auf pH 6-7 eingestellt und filtriert.

10 Das Produkt zeigte einen Pourpoint von -26°C. Die Untersuchung der thermischen Stabilität mittels Thermogravimetrie ergab 2 % Gewichtsverlust nach 20 Minuten bei 250°C und 6 % Gewichtsverlust nach 100 Minuten. Die Auftragung der Viskosität gegen die Temperatur im Bereich 0 bis 100°C ergab eine Steigung von 8. Der Flammpunkt lag bei 315°C.

15

### Beispiel 4

Es wurden 110 g Resorcin in einem Druckreaktor mit 80 g NaOH bei 120°C zum entsprechenden Diphenolatanion umgesetzt, und das entstehende

20 Reaktionswasser unter Vakuum abdestilliert. Anschließend wurde das Diphenolatanion durch langsame Zugabe eines Gemischs von 308 g Ethylenoxid und 406 g Propylenoxid im Zeitraum von 6 Stunden zum entsprechenden Resorcinpolyalkoxylat umgesetzt. Das Produkt wurde mit Phosphorsäure auf pH 6-7 eingestellt und filtriert.

25

Das Produkt zeigte einen Pourpoint von -28°C. Die Untersuchung der thermischen Stabilität mittels Thermogravimetrie ergab 10 % Gewichtsverlust nach 30 Minuten bei 250°C und 23 % Gewichtsverlust nach 100 Minuten. Die Auftragung der Viskosität gegen die Temperatur im Bereich 0 bis 100°C ergab eine Steigung von

30 31. Der Flammpunkt lag bei 310°C.

**Vergleichsbeispiel 1:**

Es wurden 106 g Propylenglykol in einem Druckreaktor mit 80 g NaOH bei 120°C zum entsprechenden Dialkoholatanion umgesetzt und das entstehende

- 5 Reaktionswasser unter Vakuum abdestilliert. Anschließend wurde das Dialkoholatanion durch langsame Zugabe von 352 g Ethylenoxid im Zeitraum von 6 Stunden zum entsprechenden Ethoxylat umgesetzt. Das Produkt wurde mit Phosphorsäure auf pH 6-7 eingestellt und filtriert.

- 10 Das Produkt zeigte einen Pourpoint von -25°C. Die Untersuchung der thermischen Stabilität mittels Thermogravimetrie ergab bereits 90 % Gewichtsverlust nach 30 Minuten bei 250°C und 98 % Gewichtsverlust nach 100 Minuten bei 250°C. Die Auftragung der Viskosität gegen die Temperatur im Bereich 0 bis 100°C ergab eine Steigung von 3,4. Der Flammpunkt lag bei 245°C.

15

**Vergleichsbeispiel 2:**

Es wurden 118 g Butylglykol in einem Druckreaktor mit 40 g NaOH bei 120°C zum entsprechenden Alkoholatanion umgesetzt und das entstehende

- 20 Reaktionswasser unter Vakuum abdestilliert. Anschließend wurde das Alkoholatanion durch langsame Zugabe eines Gemischs von 308 g Ethylenoxid und 406 g Propylenoxid im Zeitraum von 6 Stunden zum entsprechenden Butylpolyalkoxylat umgesetzt. Das Produkt wurde mit Phosphorsäure auf pH 6-7 eingestellt und filtriert.

25

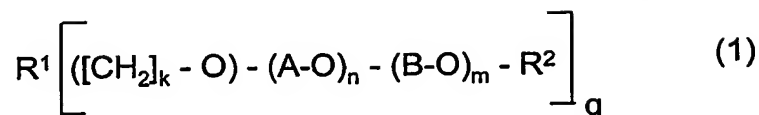
- Das Produkt zeigte einen Pourpoint von -50°C. Die Untersuchung der thermischen Stabilität mittels Thermogravimetrie ergab 90 % Gewichtsverlust nach 25 Minuten bei 250°C und 98 % Gewichtsverlust nach 100 Minuten bei 250°C. Die Auftragung der Viskosität gegen die Temperatur im Bereich 0 bis 100°C ergab
- 30 eine Steigung von 1. Der Flammpunkt lag bei 245°C.

Tabelle 1: Ergebnisse

Nr.	Starter	EO/mol	PO/mol	PP, °C	Gewichtsverlust		$\eta(T)$	Fla.Pt.
					20 min	100 min		
1	Resorcin	8	0	-44	8 %	30 %	47,8	315
2	Resorcin	8	0	-44	10 %	45 %	2,69	300
3	Pyrogallol	14	0	-26	2 %	6 %	8	315
4	Resorcin	7	7	-28	10 %	23 %	31	310
V1	PG	8	0	-25	90 %	98 %	3,4	245
V2	BuG	7	7	-50	90 %	98 %	1	245

## Patentansprüche

## 1. Verwendung von Verbindungen der Formel 1



5

worin

R<sup>1</sup> ein aromatischer Rest mit 6 bis 18 KohlenstoffatomenR<sup>2</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkyl oder C<sub>6</sub>- bis C<sub>18</sub>-Aryl

10 A ein Ethylenrest

B ein iso-Propylenrest

k null, 1 oder 2

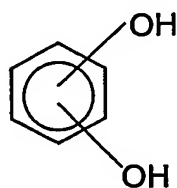
(n+m) eine Zahl von 3 bis 20, wobei n mindestens gleich 1 ist, und

q 2, 3 oder 4 bedeuten,

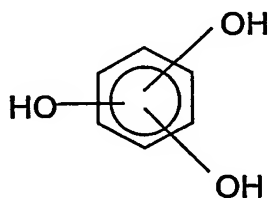
15 und worin, wenn m und n beide größer als null sind, die Abfolge der Ethylen- und Propyleneinheiten statistisch ist, als Basisöl zur Formulierung von Schmiermitteln.

2. Verwendung gemäß Anspruch 1, worin R<sup>1</sup> von Verbindungen der Formeln

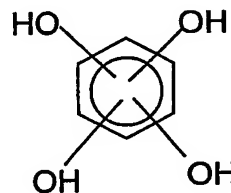
20



(3a)

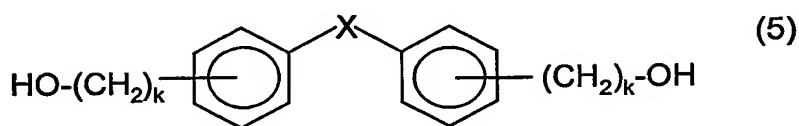
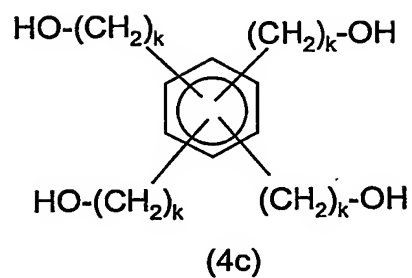
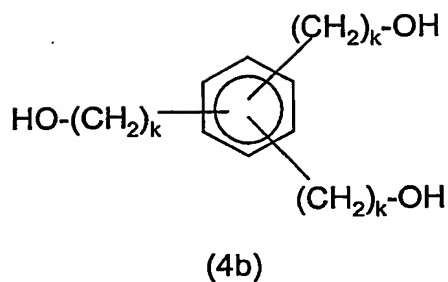
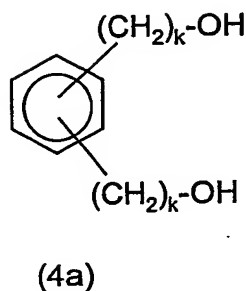


(3b)



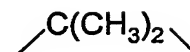
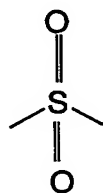
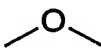
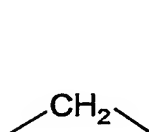
(3c)

13

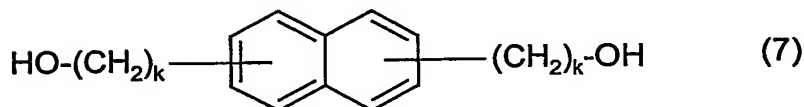


5

worin X für eine Gruppe der Formeln



10 steht,



worin jeder der Substituenten -OH oder -(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>-OH an einer beliebigen Position des jeweiligen Ringes stehen kann, und die Substituenten der Formel -(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>-OH an jedem der aromatischen Ringe einmal oder zweimal vorkommen können.

15

3. Verwendung gemäß Anspruch 1 und/oder 2, worin R<sup>1</sup> von Resorcin (1,3-Dihydroxybenzol) oder Pyrogallol (1,2,3-Trihydroxybenzol) abgeleitet ist.

4. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, worin die Summe (m+n) 2 bis 9 beträgt.
5. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, worin R<sup>2</sup> für einen Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen steht.
6. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, worin m gleich null ist.
- 10 7. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, worin k gleich null ist.
8. Verbindungen der Formel 1, worin R<sup>2</sup> für eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkyl oder C<sub>6</sub>- bis C<sub>18</sub>-Arylgruppe steht.
- 15 9. Schmiermittel für Kältemaschinen, Wärmepumpen und verwandte Anlagen, wie etwa Klimaanlage, die zwischen 80 und 100 Gew.-% Verbindungen der Formel 1 enthalten.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

EP 03/01928

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C10M171/00 C10M107/34 C08G65/26 //C10N40:30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C10M C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, COMPENDEX

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 378 176 A (DOW CHEMICAL CO) 18 July 1990 (1990-07-18) page 2, line 32 - line 48 page 3, line 6 - line 23 ---	1-9
X	EP 0 536 940 A (ICI PLC) 14 April 1993 (1993-04-14) page 3, line 55 -page 4, line 57 ---	1-9
X	EP 1 028 156 A (JAPAN ENERGY CORP ;ASAHI DENKA KOGYO KK (JP)) 16 August 2000 (2000-08-16) page 2, line 57 -page 3, line 3 ---	1-4,6,7, 9
P,X	EP 1 199 348 A (NIPPON MITSUBISHI OIL CORP) 24 April 2002 (2002-04-24) page 3, line 29 -page 6, line 47 --- -/--	1-4,6,7, 9

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- \* & \* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 June 2003

Date of mailing of the international search report

23/06/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rotsaert, L

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat Application No

T/EP 03/01928

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with Indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 98 50499 A (KNICKMEYER REINER ;FAHL JOERG (DE); PIPE DAVID F (DE); RWE DEA AG) 12 November 1998 (1998-11-12) the whole document -----	9
X	US 6 028 037 A (PAYAN JEAN-CLAUDE ET AL) 22 February 2000 (2000-02-22) column 2, line 45 - line 67 -----	8



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/01928

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0378176	A	18-07-1990	US 4851144 A	25-07-1989
			AT 109500 T	15-08-1994
			AU 630401 B2	29-10-1992
			AU 4782590 A	19-07-1990
			BR 9000106 A	16-10-1990
			CA 2007374 A1	10-07-1990
			CN 1044492 A	08-08-1990
			DE 69011135 D1	08-09-1994
			DE 69011135 T2	01-12-1994
			DK 378176 T3	29-08-1994
			EP 0378176 A1	18-07-1990
			ES 2057188 T3	16-10-1994
			JP 2276894 A	13-11-1990
			KR 157627 B1	18-02-1999
			NO 900089 A	11-07-1990
			PT 92802 A	31-07-1990
			ZA 9000175 A	25-09-1991
EP 0536940	A	14-04-1993	AT 209242 T	15-12-2001
			AU 658005 B2	30-03-1995
			AU 2624292 A	22-04-1993
			BR 9203942 A	27-04-1993
			CA 2080278 A1	12-04-1993
			CN 1072715 A , B	02-06-1993
			DE 69232218 D1	03-01-2002
			DE 69232218 T2	27-06-2002
			DK 536940 T3	21-05-2002
			EP 0536940 A2	14-04-1993
			ES 2168257 T3	16-06-2002
			FI 924476 A	12-04-1993
			JP 5239480 A	17-09-1993
			KR 250542 B1	01-04-2000
			MX 9205809 A1	01-07-1993
			NO 923943 A	13-04-1993
			NZ 244628 A	26-05-1995
			US 2001023934 A1	27-09-2001
			US 6245254 B1	12-06-2001
			ZA 9207690 A	19-07-1993
EP 1028156	A	16-08-2000	JP 2000096075 A	04-04-2000
			JP 2000186290 A	04-07-2000
			EP 1028156 A1	16-08-2000
			US 6335311 B1	01-01-2002
			WO 0005329 A1	03-02-2000
EP 1199348	A	24-04-2002	JP 2002194368 A	10-07-2002
			EP 1199348 A1	24-04-2002
			US 2002115577 A1	22-08-2002
WO 9850499	A	12-11-1998	DE 19719132 A1	12-11-1998
			DE 19719430 C1	04-02-1999
			AU 8208898 A	27-11-1998
			AU 8208998 A	27-11-1998
			WO 9850738 A2	12-11-1998
			WO 9850499 A2	12-11-1998
			DE 19880588 D2	13-04-2000
			DE 29824073 U1	11-05-2000
			EP 0980416 A2	23-02-2000

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/01928

Patent document  
cited in search report

Publication  
date

Patent family  
member(s)

Publication  
date

US 6028037

A

22-02-2000

FR

2763955 A1

04-12-1998

## INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

T/EP 03/01928

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C10M171/00 C10M107/34 C08G65/26 //C10N40:30

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C10M C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, COMPENDEX

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 378 176 A (DOW CHEMICAL CO) 18. Juli 1990 (1990-07-18) Seite 2, Zeile 32 - Zeile 48 Seite 3, Zeile 6 - Zeile 23 ----	1-9
X	EP 0 536 940 A (ICI PLC) 14. April 1993 (1993-04-14) Seite 3, Zeile 55 -Seite 4, Zeile 57 ----	1-9
X	EP 1 028 156 A (JAPAN ENERGY CORP ;ASAHI DENKA KOGYO KK (JP)) 16. August 2000 (2000-08-16) Seite 2, Zeile 57 -Seite 3, Zeile 3 ----	1-4,6,7, 9
P,X	EP 1 199 348 A (NIPPON MITSUBISHI OIL CORP) 24. April 2002 (2002-04-24) Seite 3, Zeile 29 -Seite 6, Zeile 47 ----- -/-	1-4,6,7, 9

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*G\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

12. Juni 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

23/06/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Rotsaert, L

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 98 50499 A (KNICKMEYER REINER ;FAHL JOERG (DE); PIPE DAVID F (DE); RWE DEA AG) 12. November 1998 (1998-11-12) das ganze Dokument -----	9
X	US 6 028 037 A (PAYAN JEAN-CLAUDE ET AL) 22. Februar 2000 (2000-02-22) Spalte 2, Zeile 45 - Zeile 67 -----	8

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

T/EP 03/01928

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0378176	A	18-07-1990	US 4851144 A	25-07-1989
			AT 109500 T	15-08-1994
			AU 630401 B2	29-10-1992
			AU 4782590 A	19-07-1990
			BR 9000106 A	16-10-1990
			CA 2007374 A1	10-07-1990
			CN 1044492 A	08-08-1990
			DE 69011135 D1	08-09-1994
			DE 69011135 T2	01-12-1994
			DK 378176 T3	29-08-1994
			EP 0378176 A1	18-07-1990
			ES 2057188 T3	16-10-1994
			JP 2276894 A	13-11-1990
			KR 157627 B1	18-02-1999
			NO 900089 A	11-07-1990
			PT 92802 A	31-07-1990
			ZA 9000175 A	25-09-1991
EP 0536940	A	14-04-1993	AT 209242 T	15-12-2001
			AU 658005 B2	30-03-1995
			AU 2624292 A	22-04-1993
			BR 9203942 A	27-04-1993
			CA 2080278 A1	12-04-1993
			CN 1072715 A , B	02-06-1993
			DE 69232218 D1	03-01-2002
			DE 69232218 T2	27-06-2002
			DK 536940 T3	21-05-2002
			EP 0536940 A2	14-04-1993
			ES 2168257 T3	16-06-2002
			FI 924476 A	12-04-1993
			JP 5239480 A	17-09-1993
			KR 250542 B1	01-04-2000
			MX 9205809 A1	01-07-1993
			NO 923943 A	13-04-1993
			NZ 244628 A	26-05-1995
			US 2001023934 A1	27-09-2001
			US 6245254 B1	12-06-2001
			ZA 9207690 A	19-07-1993
EP 1028156	A	16-08-2000	JP 2000096075 A	04-04-2000
			JP 2000186290 A	04-07-2000
			EP 1028156 A1	16-08-2000
			US 6335311 B1	01-01-2002
			WO 0005329 A1	03-02-2000
EP 1199348	A	24-04-2002	JP 2002194368 A	10-07-2002
			EP 1199348 A1	24-04-2002
			US 2002115577 A1	22-08-2002
WO 9850499	A	12-11-1998	DE 19719132 A1	12-11-1998
			DE 19719430 C1	04-02-1999
			AU 8208898 A	27-11-1998
			AU 8208998 A	27-11-1998
			WO 9850738 A2	12-11-1998
			WO 9850499 A2	12-11-1998
			DE 19880588 D2	13-04-2000
			DE 29824073 U1	11-05-2000
			EP 0980416 A2	23-02-2000

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

T/EP 03/01928

Fomblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie) (Juli 1992)